

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B29C 49/18

[12] 发明专利申请公开说明书

B29C 49/22 B32B 27/36

B32B 1/02 B63D 1/00

[21] 申请号 00803225.4

⑦

[43] 公开日 2002 年 3 月 6 日

[11] 公开号 CN 1338987A

[22] 申请日 2000.11.29 [21] 申请号 00803225.4

[30] 优先权

[32] 1999.11.30 [33] JP [31] 341468/1999

[32] 2000.11.28 [33] JP [31] 361320/2000

[86] 国际申请 PCT/JP00/08388 2000.11.29

[87] 国际公布 WO01/39956 日 2001.6.7

[85] 进入国家阶段日期 2001.7.27

[71] 申请人 株式会社吉野工业所

地址 日本东京都

[72] 发明人 太田显穗 铃木正人 上杉大辅

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

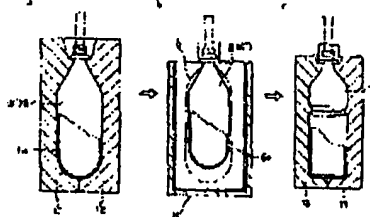
代理人 张天安 温大鹏

权利要求书 3 页 说明书 10 页 附图页数 5 页

[54] 发明名称 聚酯树脂层压力容器及其成形方法

[57] 摘要

将中间内层由至少一层气障性树脂形成的多层预型件按对应于最终成形品形状的所定形状作注射成形,将主体部分加热到可吹塑成形的温度后由一次吹塑成形金属模(12)作双轴拉伸吹塑成形为一次中间成形品(5),再使后者强制热收缩变形为二次中间成形品(6),进而将此二次中间成形品(6)由二次吹塑成形金属模(13)作二次吹塑成形,对最终成形品作双轴拉伸成形,通过热固化给予 PET 树脂的热历史而产生高结晶度,补足气障性而确保所定的气障性。



ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种聚酯树脂层压容器，其特征在于，它是以其口颈部为聚酯树脂的单层结构，而口颈部以外的体部与底部为由聚酯树脂与气障性树脂的至少两种热塑性合成树脂组成的3层以上多层结构的吹塑成形的中空容器，它的除口颈部外包含底部的薄壁体部中最内与最外层部分是由聚酯树脂形成，而其中间内层部分则具有至少一层气障性树脂层。
2. 一种聚酯树脂层压容器，其特征在于，它是以其口颈部以及体部与底部为聚酯树脂与透气性树脂的至少两种热塑性合成树脂组成的3层以上的多层结构，而气障性树脂则延伸设置到口颈部上端附近的吹塑成形的中空容器，它的除口颈部外包含底部的薄壁体部中最内与最外层部分是由聚酯树脂层形成，而其中间内层部分则具有至少一层气障性树脂层。
3. 权利要求1或2所述的聚酯树脂层压容器，其特征在于，所述口颈部经过乳化处理。
4. 权利要求1-3中任一项所述的聚酯树脂层压容器，其特征在于，所述3层以上的多层结构是以其最内与最外层由聚对苯二甲酸乙二醇酯形成，而中间的气障层则是由含有间二甲苯基的聚酰胺树脂或乙烯-乙烯醇共聚合树脂形成的这样的3层结构。
5. 权利要求1-3中任一项所述的聚酯树脂层压容器，其特征在于，所述3层以上的多层结构是以其最内层、中心层与最外层由聚对苯二甲酸乙二醇酯形成，而以其中间层与最内和最外层之间所夹的中间层由含有间二甲苯基的聚酰胺树脂或乙烯-乙烯醇共聚合树脂形成的这样的5层结构。
6. 一种聚酯树脂层压容器的成形方法，其特征在于，将此容器预型件的口颈部由聚酯树脂单层形成，而将此容器预型件的除口颈部以外的包含体部与底部的主体部分以其最内与最外层由聚酯树脂层形成同时以其中间内层由至少一层气障性树脂形成，将这样形式的多层预制件按对应于最终成形品形状的所定形状进行注射成形，将此主体部分加热到可吹塑成形的温度，然后由一次吹塑成形的金属模经双轴拉伸吹塑成形而形成一次中间成形品，将此一次中间成形品强制地热收缩变形成二次中间成形品，再将此收缩变形的

二次中间成形品通过二次吹塑成形金属模作二次吹塑成形，进行双轴拉伸而成形为最终成形品。

7. 一种聚酯树脂层压容器的成形方法，其特征在于，将包含此容器预型件的口颈部以及体部与底部的主体部分的最内与最外层由聚酯树脂层形成，同时使中间内层由至少一层气障性树脂形成，将这样形式的多层预制件按对应于最终成形品形状的所定形状进行注射成形，将此主体部分加热到可吹塑成形的温度，然后由一次吹塑成形的金属模经双轴拉伸吹塑成形而形成一次中间形成品，将此一次中间成形品强制地热收缩变形成二次中间成形品，再将此收缩变形的二次中间成形品通过二次吹塑成形金属模作二次吹塑成形，进行双轴拉伸而成形为最终成形品。

8. 权利要求 6 或 7 所述的聚酯树脂层压容器的成形方法，其特征在于，所述预型件的口颈部经过乳化处理。

9. 权利要求 6-8 中任一项所述的聚酯树脂层压容器的成形方法，其特征在于，所述多层式预型件是以其最内与最外层由聚对苯二甲酸乙二醇酯层形成，而以其中间层由含有间二甲苯基的聚酰胺树脂或乙烯-乙烯醇共聚合树脂形成的这样的 3 层结构经挤压成形的。

10. 权利要求 6-8 中任一项所述的聚酯树脂层压容器的成形方法，其特征在于，所述多层式预型件是以其最内层、中心层与最外层由聚对苯二甲酸乙二醇酯形成，而以其中间层与最内和最外层所夹的中间层由含有间二甲苯基的聚酰胺树脂或乙烯-乙烯醇共聚合树脂形成的这样的 5 层结构经挤压成形的。

11. 权利要求 6 所述的聚酯树脂层压容器的成形方法，其特征在于，所述口颈部是以聚酯树脂单层形成，而包含除口颈部外的体部与底部的主体部分其最内与最外层则是以聚酯树脂层形成且其中间内层则是由至少一层气障性树脂形成，将这样形成的多层预型件按对应于最终成形品形状的预定形状预成形，于 70-130℃ 加热，通过加热到 50-230℃ 的一次吹塑成形金属模将此预制件进行双轴拉伸吹塑成形为一次中间成形品，然后于 110-255℃ 加热使其强制热收缩变形成二次中间成形品，再将此收缩变形的二次中间成形品由加热到 60-170℃ 的二次吹塑成形金属模二次吹塑成形，进行双轴拉伸成形为最终成形品。

12. 权利要求 11 所述的聚酯树脂层压容器的成形方法, 其特征在于, 所述口颈部是以聚酯树脂单层形成, 而包含除口颈部外的体部与底部的主体部分其最内与最外层则是以聚酯树脂层形成且其中间内层则是由至少一层气障性树脂形成, 将这样形成的多层预型件按对应于最终成形品形状的预定形状预成形, 于 90~120℃加热, 通过加热到 70~180℃的一次吹塑成形金属模将此预制件双轴拉伸吹塑成形为一次中间成形品, 继于 130~200℃加热而强制热收缩变形为二次中间成形品, 再使此收缩变形的二次中间成形品由加热到 80~150℃的二次吹塑成形金属模二次吹塑成形, 进行双轴拉伸成形为最终制品。

13. 权利要求 7 所述的聚酯树脂层压容器的成形方法, 其特征在于, 将包含所述口颈部以及体部与底部的主体部分的最内与最外层由聚酯树脂层形成, 同时使中间内层由至少一层气障性树脂形成, 将这样形成的多层预型件按对应于最终成形品形状的所定形状进行注射成形, 加热到 70~130℃, 将该预型件由加热到 50~230℃的一次吹塑成形金属模作双轴拉伸吹塑成形为一次中间成形品, 经加热到 110~255℃而强制热收缩变形形成二次中间成形品, 再由加热到 60~170℃的二次吹塑成形金属模将此收缩变形的二次中间成形品作二次吹塑成形, 进行双轴拉伸成形为最终成形品。

14. 权利要求 13 所述聚酯树脂层压容器的成形方法, 其特征在于, 将包含所述口颈部以及体部与底部的主体部分的最内与最外层由聚酯树脂层形成, 同时使中间内层由至少一层气障性树脂形成, 将这样形成的多层预型件按对应于最终成形品形状的所定形状进行注射成形, 加热到 90~120℃, 将该预型件由加热到 70~180℃的一次吹塑成形金属模作双轴拉伸吹塑成形为一次中间成形品, 经加热到 130~200℃而强制热收缩变形形成二次中间成形品, 再由加热到 80~150℃的二次吹塑成形金属模将此收缩变形的二次中间成形品作二次吹塑成形, 进行双轴拉伸成形为最终成形品。

15. 权利要求 6~14 中任一项所述的聚酯层压容器的成形方法, 其特征在于, 所述二次中间成形品是以比一次吹塑成形小的拉伸率进行二次吹塑成形。

说明书

聚酯树脂层压容器及其成形方法

技术领域

- 5 本发明涉及聚酯树脂层压容器及其成形方法，详细地说，是在以聚对苯二甲酸乙二醇酯为主体的热塑性聚酯组成的双轴定向容器中，对此聚酯树脂层再层压上富有气障性的透明薄膜层，赋予其气障性的聚酯树脂层压容器及其成形方法。

背景技术

- 10 以聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂（以下，称为 PET 树脂）为代表的热塑性聚酯树脂具有稳定的物性、无公害性、优良的透明性以及高的机械强度等性质，因而已在各个方面广泛用作构成双轴拉伸吹塑成形的瓶子和其他形状的中空容器。

- 特别是这类容器不含增塑剂与稳定剂等添加物，因而对人体无害而且卫生，于是作为医疗与食品用的容器极其有用而受到重视。

PET 的树脂制的容器虽然具有这么多的优越特性，但特别是当容器的内盛物为对于气障性有高度要求的食品时，收容这种食品的容器即便是 PET 的树脂制的容器，由于对空气中的氧的气障性不足，仍存在有使内盛物的风味损坏或变质等不足之处。

- 20 为了解决这一问题，曾考虑过于聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂层外侧层压上气障性优越且性质不同的树脂等来形成多层式预型件，对此预型件进行吹塑成形，经双轴拉伸而形成多层式容器的方法。

- 但当层压性质相异的树脂层来形成多层式预型件时，通过既有那种逐次注射法而层压成形的预型件，在其内层与外层之间则会发生结晶化与乳化现象等，由于此预型件的吹塑成形性变差和树脂层之间界面的接附性能降低，制得的中空容器就不会成为受欢迎的制品。

- 于是对上述问题进行了改进，在 PET 的树脂之上同时层压上其他树脂而形成多层式预型件，如特开昭 57-128516 号公报与特开平 2-258310 号公报等所述，将 PET 树脂注射到成形模具内，并立即对气障性优越的含间二甲苯基的聚酰胺树脂等各种尼龙树脂（例如 MXD-6 尼龙树脂）进行注射成形，于同一成形模具内成形出内外层都为聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂而中间层为尼龙树脂形成的三层结构式预型

件，对此预型件进行吹塑成形而形成多层容器，所发明的这种方法已是周知的。

但气障性优越的 MXD-6 尼龙与乙烯-乙烯醇共聚物共聚合成的树脂等机械性能显著降低，且透明性变差而只能取薄层形式才能确保其透明性，在这样的制约下，纵使是将这种多层式预型件吹塑成形，但制得的中空容器的气障性容易成为不充分的。而在机构性能差但气障性优越的树脂层中又会产生破裂。

另一方面，业已指出在上述三层结构中存在这样的缺点：气障性树脂层难以薄层化，而通过热塑性聚酯树脂层为气障性树脂层遮断的气体随着时间的经过会残留于热塑性聚酯树脂与气障性树脂之间，而引起分层，于是在特开昭 60-240409 号公报与特公平 5-79494 号公报中提出，在成形预型件之际，通过将 PET 树脂、MX 尼龙树脂、再是 PET 树脂依序注射到同一成形模内成形，形成为内外层与中心层为 PET 树脂，而在此外层与内层和内层与中心层之间均为 MD 尼龙树脂层这样交互重叠的 5 层结构的多层容器。

具体地说：[采用 1 台注射成形机，此成形机配备有热塑性聚酯树脂（树脂 A）的压射缸和含有二间甲苯基的聚酰胺树脂（树脂 B）的压射缸，将熔融的树脂 A 与树脂 B 按树脂 A、树脂 B、树脂 A 的顺序在满足下式（1）-（4）的条件下顺次注入单一的金属模具中，构成为初型的壳体部（相当于吹塑成形后的瓶体部分），具有由中央层和两个最外层的树脂 A 以及为中央层与两个最外层所夹的两个树脂层 B 形成的 5 层结构的至少是口部开口端部具有单一结构的初型，通过将此初型进行双轴拉伸吹塑成形，即可制得多层容器；

$$V1 > V2 \quad (1)$$

$$8 \text{ cc/sec} \leq V2 \leq 35 \text{ cc/sec} \quad (2)$$

$$0.7 \leq A1/A2 \leq 1.6 \quad (3)$$

$$B1/(A1+A2+B1) \leq 0.25 \quad (4)$$

（这里，V1：最初注射树脂 A 的注射速度、V2：最后注射树脂 A 的注射速度、A1：最初注射树脂 A 的注射容量、A2：最后注射树脂 A 的注射容量、B1：树脂 B 的注射量），而且设有 2 层气障性树脂层，通过使贮留于层与层之间的气体分散，就能防止分层]。

但是上述 3 层与 5 层结构中任一种多层式预型件都是采用通常的

双轴拉伸吹塑成形机，在能够拉伸的湿度范围内加热后，于吹塑金属模具内膨胀拉伸成为双轴定向的容器的，前述的三层结构中气障层的破裂即使是在5层结构中也是不能防止的，由于这样的现象就不能获得全面的可靠性，实际上也就无法完全实用化。

- 5 鉴于上述情形，本发明的目的在于提供这样的聚酯树脂层压容器及其成形方法，这种容器是在多层结构的热塑性聚酯树脂层中内设有气障透明薄膜层的双轴定向容器中，赋予容器壁以气障性来补足该气障透明薄层的不充分的可靠性，由此来确保预定的气障性的。

发明内容

- 10 本发明的聚酯树脂层压容器是口颈部为聚酯树脂的单层结构，除口颈部外的体部与底部则是聚酯树脂与气障性树脂至少两种热塑性合成树脂组成的3层以上多层结构的吹塑成形的中空容器，口颈部经过乳化处理，除口颈部外包含有底部的薄壁体部，它的最内层与最外层部是由聚酯树脂形成，而其中间内层部则具有至少一层透明的薄的气障性树脂层。

- 15 或者是，使口颈部以及体部与底部为聚酯树脂与气障性树脂的至少两种热塑性合成树脂组成的三层以上多层结构的，而气障性树脂层则伸延设置到口颈部上端附近的吹塑成形中空容器，其中口颈部经过乳化处理，口颈部以及包含底部的薄壁体部其最内与最外层部是由聚酯树脂层形成，而其中间内层部则具有至少一层透明的薄的气障性的树脂层。

- 20 本发明的聚酯树脂层压容器的成形方法是以聚酯树脂单层形成口颈部，除口颈部外包含体部与底部的主体部分的最内与最外层由聚酯层形成，同时使中间内层由至少一层的气障性树脂形成，将这样形成的多层式预型件预注射成形为对应于最终成形件形状的预定形状，在只对该初型件的口颈部作乳化处理后，将主体部分加热到能进行吹塑成形的温度，然后由一次吹塑成形金属模进行双轴拉伸吹塑成形而成为一次中间成形品，在从该一次吹塑金属模中释出的状态下加热此一次中间成形件，使强制热收缩变形成二次中间成形件，将该收缩变形成的二次中间成形品通过二次吹塑成形金属模再进行二次吹塑成形，经双轴拉伸成形为最终成形品。

或者，使口颈部以及包含体部与底部的主体部分由聚酯树脂层形

成其最内与最外层的同时，由至少一层气障层形成其中间内层，将这样形成的多层式预型件预注射成形为对应于最终成形件形状的预定形状，在只对该预型件的口颈部作乳化处理后，将主位部分加热到能进行吹塑成形的温度，再由一次吹塑成形金属模进行双轴拉伸吹塑成形而成为一次中间形成品，在从该一次金属模中释出的状态下加热此一次中间形成品，使强制热收缩变形成二次中间形成品，将该收缩变形成的二次中间形成品通过二次吹塑成形金属模再进行二次吹塑成形，经双轴拉伸成形为最终成形品。

为了确保多层预型件的中间层，透明性而包含了薄的在机械物理性能中气障性差的树脂层的层压容器，通过上述两个阶段的双轴拉伸吹塑成形，使 PET 树脂的结晶度提高，就能给予其较高的气障性。

另一方面，在上述两个阶段的双轴拉伸吹塑成形之际由于进行了热处理，从而使容器也具备有耐热性。

附图说明

图 1a 与 1b 是示明多层预型件的注射成形作业状态的纵剖面图。
图 2a 与 2b 是示明本发明所用 3 层结构的预型件的纵剖面图。
图 3a~3c 是本发明的层压中空容器的吹塑成形工艺图。
图 4a 与 4b 是示明据本发明成形的层压中空容器的部分剖面图。
图 5a 与 5b 是示明本发明采用的 5 层结构的预型件的纵剖面图。

实施发明的最佳形式

下面参考附图说明本发明的多层容器的双轴拉伸吹塑成形法直至发明完成的实施例。

实施例 1

在根据本发明的双轴拉伸吹塑成形法来形成多层容器时，首先如图 1a、1b 所示，将用于形成最内层与外层的 PET 树脂供给于注射成形机 A，而把用于形成中间内层的气障层的 MXD-6 尼龙树脂供给于注射成形机 B，经熔融、混匀后，在由注射成形机 A 将熔融的 PET 树脂注射到注射成形金属模 11 内，稍后即由注射成形机 B 将 MXD-6 的尼龙按预定量注射，然后在中途停止从注射成形机 B 注射 MXD-6 尼龙树脂，由此，在由 PET 树脂形成内外层 1、1 的同时，由 MXD-6 尼龙树脂形成中间层 2，成形为与最终成形品形状相对应的预定形状的如图 2a、2b 所示的 3 层结构的预型件 P。

图 1b 与图 2b 例示 3 中间层 2 延展设置到口颈部上端附近而使口颈部也具有气障性的情形。

这样成形的层压式预型件 P 最好限于把成为最终成形品的壳体等口部的预型件的口颈部加热到不使其热变形的结晶温度，通过使其结晶化而进行乳化处理。

随后将只是对口颈部 3 作了乳化处理的上述预型件 P 加热到接近热结晶化温度的能吹塑成形的温度（90~180℃），之后如图 3（a）所示，将预型件 P 设置到加热到 70~180℃的一次吹塑成形金属模具 12、12 之内，再进行一次的双轴拉伸吹塑成形而成形为一次中间成形品 5。

当将上述的一次吹塑成形的一次中间成形品 5 从一次成形金属模中取出后，如图 3（b）所示，于配备有远红外加热装置的加热压中在比一次吹塑成形金属模的温度更高的温度 130~200℃下进行加热处理，使其强制的热收缩变形而成形为二次中间成形品 6。

将这样形成的二次中间成形的 6 如图 3（c）所示，由加热到比加热充填处理温度还高数度（80~150℃）的二次吹塑金属模具 13、13 二次吹塑成形为取壳体等最终形状的容器 7 的同时，通过热固化，如图 4 所示，可由本发明的成形方法得到由双轴拉伸吹塑成形的 PET 树脂组成的 3 层结构的层压容器 4。

图 4 中所示为取圆筒形的层压容器 4，但本发明并不局限于这种容器，也能够形成角柱形的其他形状的中空容器。

但是为了形成取上述那种 3 层结构或 5 层结构的层压容器 4，是非常难以形成用来确保成为气障层的中间层 4b 透明性的均匀薄层的，易知若要减薄，则中间层易出现破损部分。

作为形成不存在这类剖的层压容器的方法，如前所述，已知可参考特开昭 60-240409 号与特开平 5-79494 号公报，能采用取 5 层结构的预型件所成形的制品。

实施例 2

本发明采用前述发明中取 5 层结构的预型件，为与实施例 1 相同地形成层压容器，需使实施例 1 中所用的注射 PET 的树脂的注射成形机 A 和注射气障层的注射成形机 B 协同工作，按以下所述进行注射成形来形成取 5 层结构的预型件。

首先从注射成形机 A 将熔融的 PET 注射到注射成形金属模内后，便立即暂停注射作业，而紧接着由注射成形机 B 注射熔融的 MXD-6 尼龙树脂之后，立刻停止注射，再由注射成形机 A 注射 PET 树脂，通过在保持压力状态下冷却，便如图 5 所示，使形成最内与最外层 8a、8b、中心层 8c 这 3 层的 PET 树脂层与形成中间内层 9a、9b 的 2 层的 MXD-6 尼龙树脂层相互叠置，成形为取 5 层结构的所定形状的预型件 P'。

在这样地形成 5 层结构的预型件之际，形成使 MXD-6 尼龙树脂层 9a、9b 部分稍厚的预型件 p'，然后与实施例 1 相同，通过仅仅使成为壳体等容器口部的预型件 p' 的口颈部 3 加热到不发生热变形的结晶温度，使之热结晶化（通常，为了提高耐热性，在口颈部内插入有热的芯件）而乳化处理后，将该预型件 p' 的主体部分加热到接近热结晶化温度的可吹塑成形的温度。（此时，根据需要，为了不使预型件 p' 的表面温度达到 120℃ 以上而乳化，可以吹附空气流）。

继而与实施例 1 相同，如图 3 所示，将加热的预型件 P' 置于横腔部加热到 160℃ 而底部加热到 23℃ 的吹塑成形金属模 12、12 之中，于压力 26kg/cm² 下进行 2.63 秒一次的双轴拉伸操作，成形为一次中间成形件 5'。

为了进行口颈部的乳化处理，也可以只将预型件的口颈部分在充分加热到结晶温度的状态后再徐徐冷却，但在这种乳化处理中应注意不得因乳化处理而使口颈部发生不合适的变形。

特别是当口颈部变形而破坏了圆度时，作为最终成形的容器的功能会大幅度降低。为此，通常是将夹具插入预型件的口颈部内，通过对预型件的支承，以防吹塑成形时使口颈部严重变形。

然后如前所述，在一次吹塑成形的一次中间成形品 5' 从一次成形金属模具中释出后，于配备有远红外加热装置等的加热区 4 中，通过比一次吹塑成形金属模的温度高的温度 160℃ 以上和 200℃ 以下进行 5.5 秒的热处理（退火），使其强制地热收缩变形而成形为二次中间成形品 6'。

将这样成形的二次中间成形品 6' 于 160℃ 的二次加热状态下，置于比加热充填温度高的将横腔加热到 105℃ 而底部加热到 85℃ 的二次吹塑成形金属模之中，然后于压强 36kg/cm² 下进行 2.63 秒一次的双

轴拉伸吹塑操作，在经二次吹塑成形为取瓶体等最终形状的容器的同时，通过热固化而得到双轴延伸拉伸的 PET 树脂组成的取 5 层结构的耐热性层压容器。

在吹塑成形性方面，与 PET 树脂单体情形相比无多大变化，在厚度调整上也能形成与 PET 树脂单体式情形有同等的厚度分布，但是从预型件口颈部下延伸的部分有少许不稳定而易于拉伸，底部也有易于增厚的倾向，容器的底座情形会发生若干缺陷，容器体部会变得模糊不清。

出现上述缺点的原因已知是由于所配合的 MXD-6 尼龙树脂所致，MDX-6 尼龙树脂的配合量愈多，就会丧失透明性。

实施例 3

与实施例 2 相同，在成形层压式预型件之际，形成为使图 5 所示 5 层结构的预型件中 MXD-6 尼龙树脂层 9a、9b 比实施例 2 中情形稍薄的一种预制件 p'。

然后，根据与实施例 2 相同的方法，对成为壳体等容器口部的预型件的口颈部 3 进行不发生热变形的热结晶化的乳化处理，再将此预型件 2 作双轴拉伸的主体部分加热到接近热结晶化温度的能进行吹塑成形的温度，然后将其置于横腔部加热到 160℃而底部加热到 23℃的一次吹塑成形金属模中，于压强 26kg/cm²下，进行 2.63 秒一次的双轴拉伸吹塑作业，成形为一次中间成形品。

在一次吹塑成形金属模具的加热温度为体部为 70~180℃而底部为 20~40℃时，通过在吹塑压强 20~30kg/cm²下接 2.0~7.0 秒进行一次吹塑成形，可知能获得良好的所定的一次中间成形品。

再如以前所述，将一次吹塑成形的一次中间成形品从一次成形金属模中脱出后，于配备有远红外加热装置等加热区中，在比一次吹塑成形金属模的温度高的温度 130℃以上和 200℃以下，进行 5.5 秒的加热处理，使其强制地热收缩变形，成形为二次中间成形品。

将如此成形的二次中间成形品设置到加热到比加热充填处理温度更高的 105℃的二次吹塑成形金属模中，然后于压强 36kg/cm²下进行 2.63 秒一次的双轴拉伸吹塑操作，二次成形为取瓶体等最终形状的容器，同时通过热固化而可以制得双轴拉伸成形的 PET 树脂组成的 5 层结构式耐热性层压容器。

在二次吹塑成形金属模的加热温度其横腔为 80~150℃而其底部为 75~100℃时, 于吹塑压强为 30~40kg/cm²下进行 2.0~7.0 秒的二次吹塑成形, 可知能获得达到目的的良好成形品。

在吹塑成形性方面, 与实施例 2 相比, 实施例 3 的情形非常接近
5 PET 的树脂单体式的情形, 可以取得良好的结果; 而在厚度调整方面, 与实施例 2 的情形相比, 实施例 3 这方面也易于调整, 而且能成形为与稳定的 PET 树脂单体式情形有相同的厚度分布。

制成的容器的底座情形也以实施例 3 的为佳, 而容器体部的模糊不清情形也比实施例 2 的良好, 与 PET 树脂单体式的情形有相同的水平。
10

上述实施例 2 与实施例 3 中成形的各层压容器中的各层之间是否有分层现象的调查结果如表 1 所示。

表 1

层压式预型件	一次吹塑	二次加热	二次吹塑
厚的 MXD-6 (11.5wt%)	无	无	无
薄的 MXD-6 (5.5wt%)	无	无	无

从上表结果可知, 不论是一次吹塑成形的一次中间成形品以及二
15 次加热热收缩的二次中间形成品或二次吹塑成形的成形品, 在其各层树脂间全未发现分层现象, 而在以手指按压成品的压力下, 容器各层之间未发生剥离现象, 从外观上看是能令人满意的。

再对上述实施例 2 与实施例 3 中经两阶段吹塑 (所谓双吹塑) 成形的各层压容器进行了氧气透过性测定, 结果如表 2 所示。

20

表 2

	氧透过量	平均厚度	透过率
PET 树脂单体式时	0.021	0.39mm	设为 1.0
MXD-6 (11.5wt%)	0.002	0.40mm	0.10
MXD-6 (5.5wt%)	0.007	0.39mm	0.33

(单位: cc/day, 1 根)

从上表所示结果可知, 层压容器与 PET 树脂单体式的容器比较, 具有优越的氧气遮断性。

出于慎重目的, 为了说明上述双吹塑成形的层压容器在氧气遮断
25 性方面的优越程度, 对于先有的 PET 树脂单体式的一次吹塑成形容器

(350ml) 和层压 MXD-6 (5.5wt%) 的一次吹塑成形容器 (350ml), 进行了与前述容器相同的氧气透过量的测定, 结果为:

PET 树脂单体式的情形: 0.031

MXD-6 (5.5wt%): 0.012

5 从而透过率在 PET 树脂单体式一方为 1.47, 而 MXD-6 (5.5wt%) 一方则为 0.57, 比较氧气透过率时, 双吹塑成形的与一次吹塑成形的相比, 非氧透过率方面 PET 树脂单体式的情形为 32%, 而 MXD-6 (5.5wt%) 情形为 41%, 分别属良好结果, 但即使是相同的层压容器, 双吹塑成形的容器的气障性显然更为良好。

10 这是由于与一次吹塑成形的容器相比, 双吹塑成形的容器所给予的热历史结果, 使得 PET 树脂的结晶度高而能赋予其气障性所致。

再对容量在 500ml 以上的各种中空容器, 用上述的 MXD-6 尼龙树脂, 由双吹塑法对与上述实施例 2 和 3 同样的 PET 树脂层压容器进行了双轴拉伸吹塑成形, 结果表明, 与上述 350ml 的情形相同, 能由
15 双轴拉伸吹塑成形出气障性优越的良好的层压中空容器。

作为此时的成形条件, 在一次吹塑成形工艺中: 成形金属模的温度在模腔为 70-180℃, 在底部为 20-40℃, 吹塑压强为 20-30kg/cm², 吹塑时间为 2.0-7.0 秒; 而在二次吹塑成形工艺中: 二次中间成形品的二次加热温度为 130-200℃, 成形金属模的温度在模腔为 80-
20 150℃, 在底部为 75-100℃, 吹塑压强为 30-40kg/cm², 吹塑时间为 2.0-7.0 秒, 在上述范围下进行双轴拉伸吹塑成形时, 可知能获得达到目的的良好制品。

对上述实施例 2 与 3 中成形的各层压容器进行了耐热性试验, 结果表明, 不论是何种容器在加热充填温度达 93℃ 之前未见有任何变化, 对于 95℃ 的加热充填温度, 与 PET 树脂单体式的情形比较, 虽发现壳体肩稍有收缩, 但是仍在能实际应用的范围内。
25

由此可知, 在根据本发明的方法来双吹塑成形层压容器中有意识地给予其热历史的情形下, 是能够可靠地制得具有高气障性的中空容器的。

30 最后探明并总结出以下结果。

将 PET 树脂与含有间二甲苯基的树脂与乙烯-乙烯醇共聚物树脂等气障性优越的热塑性树脂, 于同一成形金属模内顺次注射成形, 叠

层达 3 层以上，此时，不变形部分、即口颈部分为 PET 树脂的单层结构，或是使气障性树脂层延展设置到口颈部上端附近。经双轴拉伸膨胀变形的主体部分则成形为多层结构的取所定形状 of 层压式预型件。

- 5 上述多层式预型件最好在只使其口颈部结晶强化后，将此预型件的主体部加热到能吹塑成形的温度 $70 \sim 130^{\circ}\text{C}$ 而最好是 $90 \sim 120^{\circ}\text{C}$ ，然后通过加热到 $50 \sim 230^{\circ}\text{C}$ 而最好是 $70 \sim 180^{\circ}\text{C}$ 的一次吹塑成形金属模，进行通常的双轴拉伸吹塑成形作业，形成一次中间成形品。

- 10 随即打开上述一次吹塑金属模，将双轴拉伸吹塑成形的上述一次中间成形品，用周知的加热装置加热到比一次成形金属模的温度高的温度 $110 \sim 255^{\circ}\text{C}$ 而最好是 $130 \sim 200^{\circ}\text{C}$ ，使其进行强制的热收缩变形，成形为能在短时间内消除一次中间成形品内部生成的残余应力的二次中间成形品。

- 15 然后在把上述进行收缩变形而加热了的二次中间成形品由加热到 $60 \sim 70^{\circ}\text{C}$ 而最好是 $80 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 的二次成形用吹塑金属模进行二次吹塑成形之际，为了减少残留应力，在对以小于一次吹塑的拉伸率作拉伸变形的瓶体和取其他最终形状的容器进行二次的双轴拉伸吹塑成形的同时，将已成形的容器于保持在比加热充填处理温度高的温度状态下的二次吹塑成形金属模内进行热固化，产生出由于给 PET 的树脂以热历史而有的高结晶度，成形为在 PET 树脂层内也能期待气障性的具有气体遮断性的 PET 中空容器。

工业上利用的可能性

如上所述，本发明能可靠地保证在双轴拉伸成形过程中使具有气障层的聚酯树脂层压容器保持其所希望的气障性。

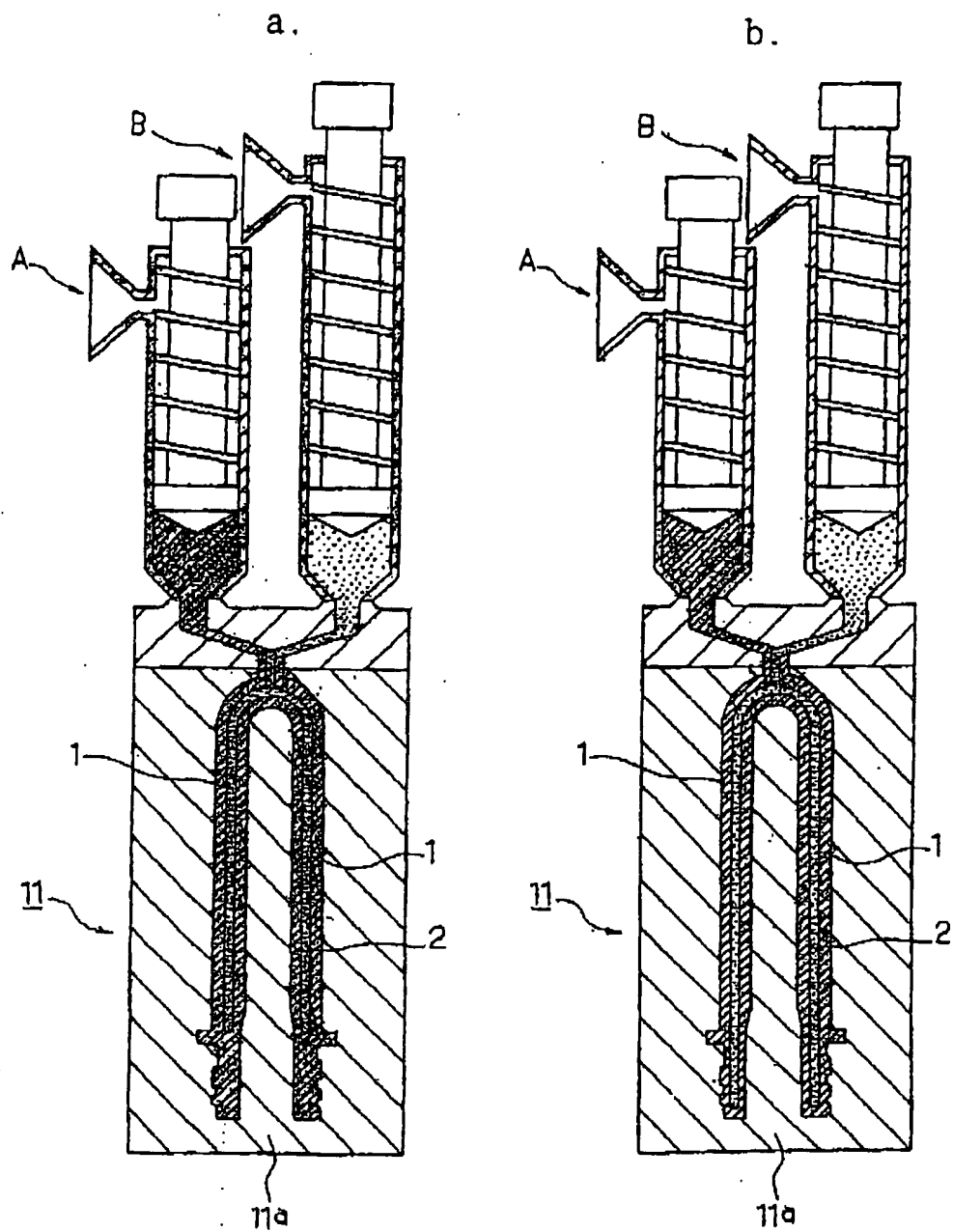


图 1

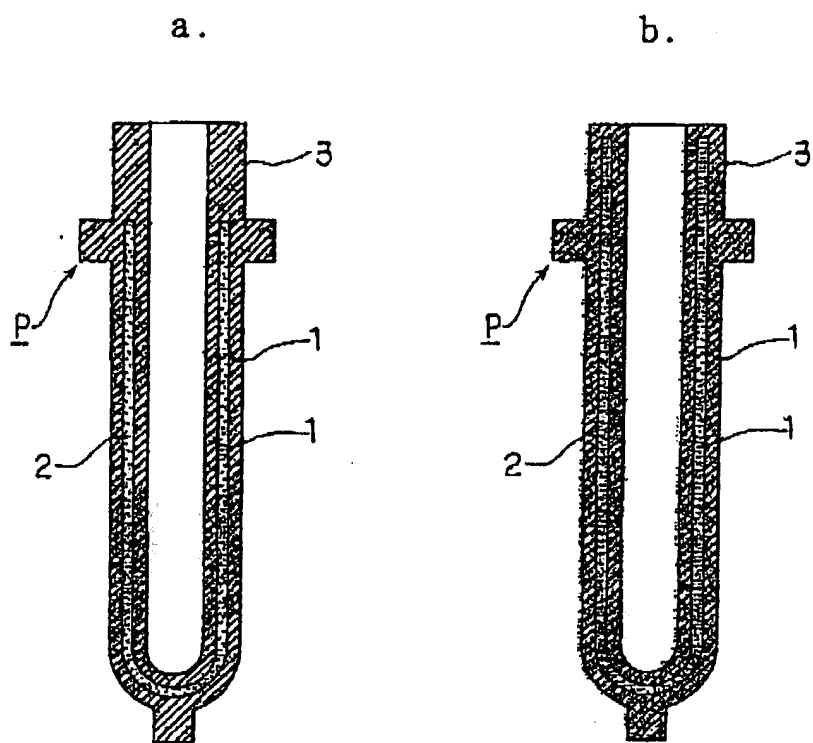


图 2

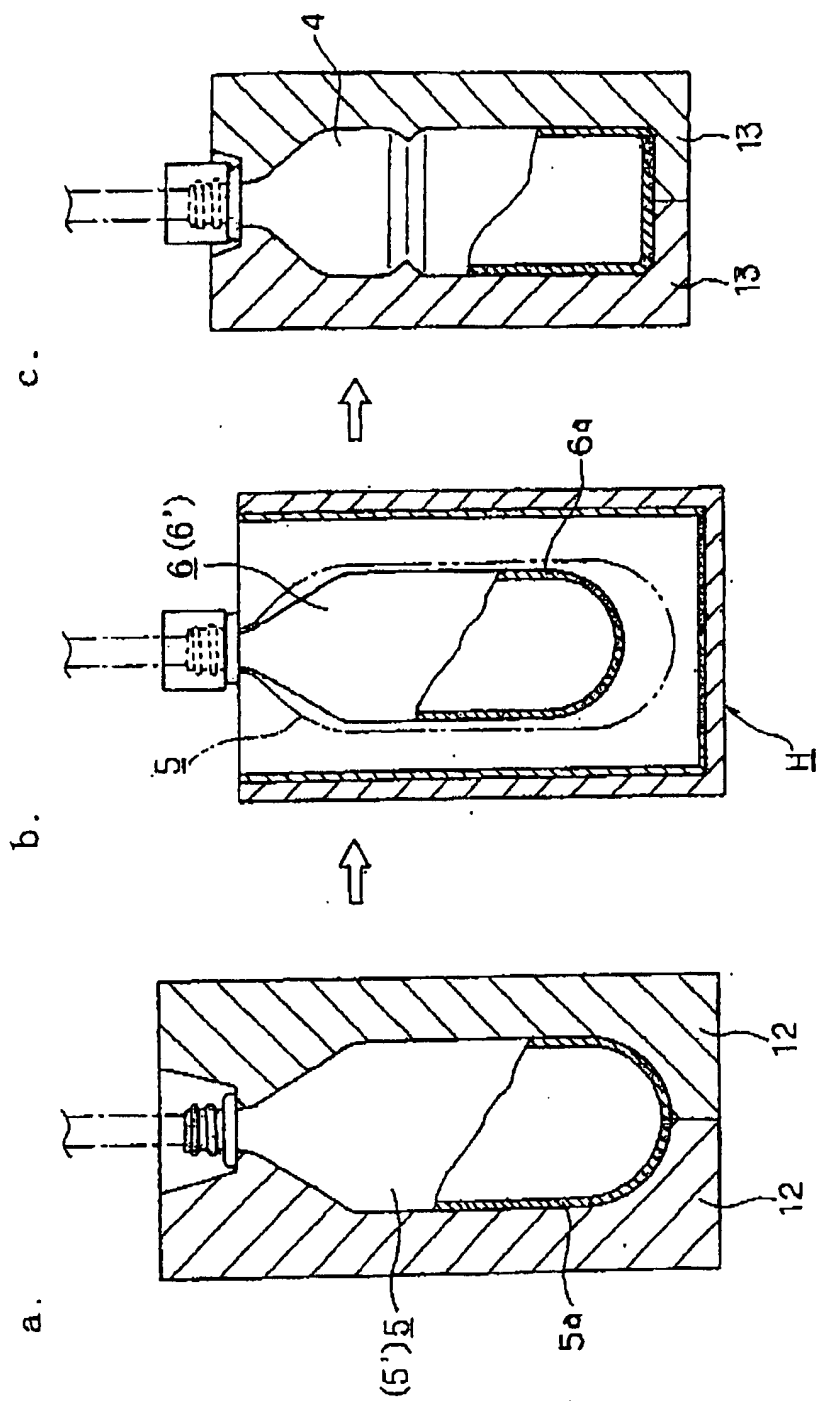


图 3

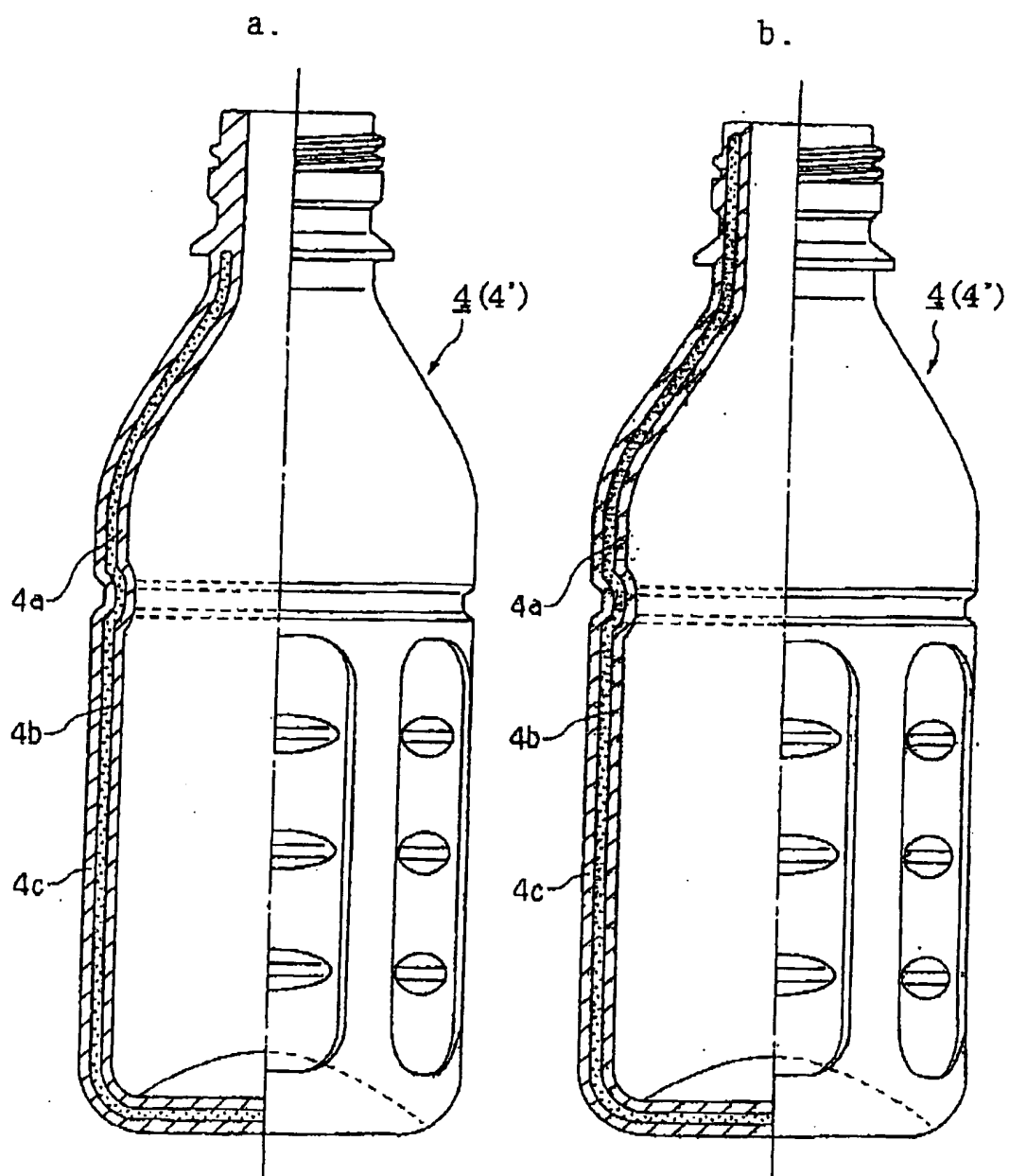


图 4

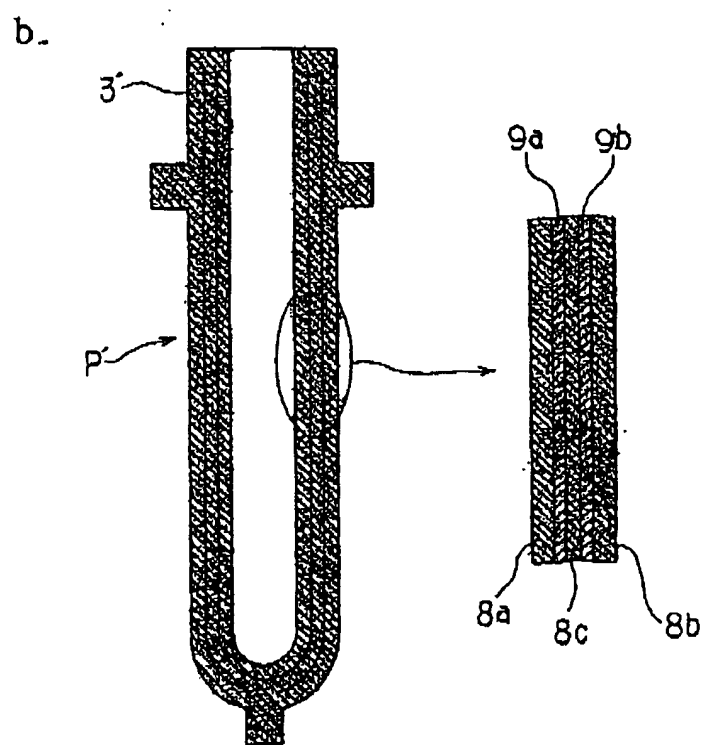
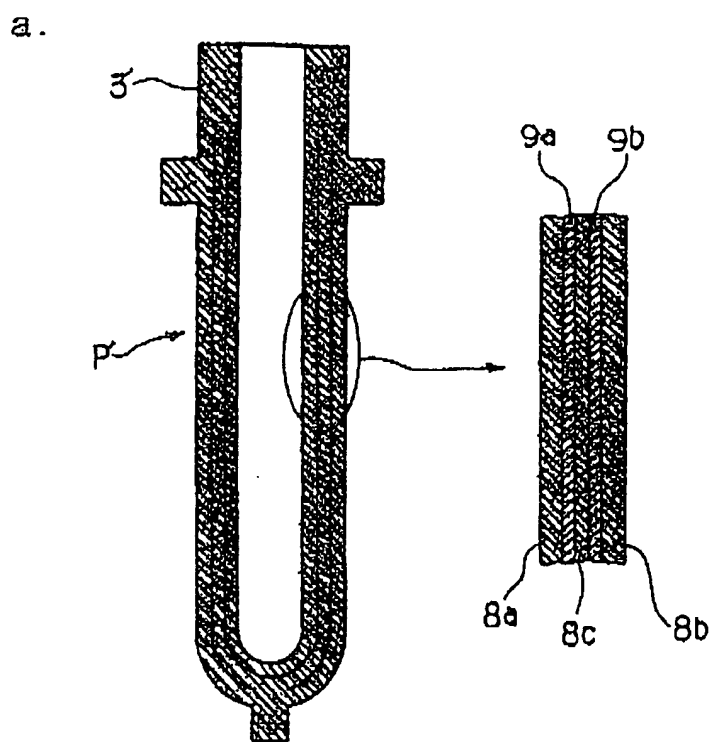


图 5

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.